

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07192604 A**

(43) Date of publication of application: **28.07.95**

(51) Int. Cl. **H01J 1/30**

(21) Application number: **05332042**

(22) Date of filing: **27.12.93**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor:  
**MAJIMA YUTAKA**  
**NISHIZAWA HIDEYUKI**  
**HAYASE SHUJI**

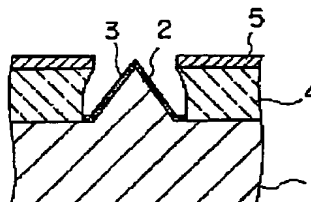
**(54) FIELD EMISSION TYPE ELECTRON EMITTER**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To improve electron emitting efficiency while preventing an emitter point end diameter from increasing and an emitter point end from melting destruction due to oxidation and sputtering.

**CONSTITUTION:** A cone-shaped Si protrusion 2, for instance, provided on an Si (100) substrate 1 or the like and an organic metal compound film 3 provided so as to cover a surface of this protrusion 2 and selected from an organic silicon compound and organic germanium compound, chemically connected to a surface of the Si protrusion 2, are provided. Or a conductive compound, selected from an organic silicon high molecular compound, organic germanium high molecular compound and a fluorine compound, chemically connected to at least a point end part surface of the Si protrusion is provided.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-192604

(43) 公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 J 1/30

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

C

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-332042

(22) 出願日 平成5年(1993)12月27日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 真島 豊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 西沢 秀之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 早瀬 修二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

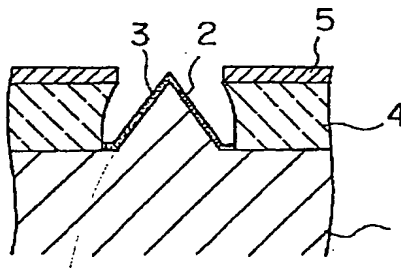
(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 電界放出型電子エミッタ

(57) 【要約】

【目的】 酸化やスパッタリングによるエミッタ先端径の増加やエミッタ先端の熔融破壊を防止した電界放出型電子エミッタ、さらには電子放出効率の向上を図った電界放出型電子エミッタを提供する。

【構成】 Si(100)基板1等の基板上に設けられた錐状の例えばSi突起2と、その表面を覆うように設けられ、Si突起2表面と化学的に結合した有機ケイ素化合物および有機ゲルマニウム化合物から選ばれた有機金属化合物膜3とを具備する電界放出型電子エミッタである。あるいは、Si突起の少なくとも先端部表面と化学的に結合した有機ケイ素高分子化合物、有機ゲルマニウム高分子化合物およびフラーレン化合物から選ばれた導電性化合物を具備するものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けられた導体および半導体のいずれかよりなる錐状突起と、前記錐状突起の表面を覆うように設けられ、前記錐状突起表面と化学的に結合した有機ケイ素化合物および有機ゲルマニウム化合物から選ばれた有機金属化合物膜とを具備することを特徴とする電界放出型電子エミッタ。

【請求項2】 基板上に設けられた導体および半導体のいずれかよりなる錐状突起と、前記錐状突起の少なくとも先端部表面と化学的に結合した有機ケイ素高分子化合物、有機ゲルマニウム高分子化合物およびフラーレン化合物から選ばれた導電性化合物とを具備することを特徴とする電界放出型電子エミッタ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マイクロサイズ電界放出型電子エミッタに関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロサイズ電界放出型電子エミッタは、マイクロ電子管、薄型ディスプレイ、SEM、真空圧計、STM等に用いる高密度電子電流源として注目されており、高性能化、高信頼性化、高安定化等を目指して、研究、開発が進められている。マイクロサイズ電子エミッタにおける電子放出機構としては、熱電子放出型、電界放出型、半導体型が知られている。それらの中で、マイクロサイズ電界放出型電子エミッタは、マイクロサイズの円錐あるいは多角錐形状のエミッタの先端から電界により電子を放出させるものである。

【0003】上述したようなマイクロサイズ電界放出型電子エミッタの製造方法としては、以下に示すような2通りの方法が一般的に用いられている。1つはマイクロサイズのマスク穴を通して金属蒸着を行い、円錐形状のエミッタを作製する方法である。また、他の方法はシリコンの異方性エッチングを利用して、多角錐形状のエミッタを作製する方法であり、このようなシリコンの異方性エッチングを用いた、いわゆるグレイ(Gray)式と呼ばれるエミッタは、最近の半導体加工技術の進展に伴い、大面積に均一かつ先端径の小さいエミッタを多数同時に形成することが可能であるため注目されている。

【0004】ところで、電界放出型電子エミッタの電界放出特性や寿命特性等を決定する最も重要な因子は、エミッタの先端径、その均一性および耐久性である。しかしながら、上述したような従来の電界放出型電子エミッタは、放出電子電流密度が比較的小さな値で飽和しやすいため、エミッタ先端に集中した電子電流の加熱効果によって、エミッタ先端の熔融破壊が生じやすいという欠点を有していた。また、熔融破壊には至らなくとも、エ

ミッタ表面の酸化やスパッタリングにより、エミッタの先端径が増加しやすいという欠点を有していた。

【0005】また、従来の電界放出型電子エミッタにおいては、エミッタの先端径に関しても必ずしも満足のいくものではなく、電界放出効率をより一層高めるために、微小径で均一な先端部を有するエミッタが求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の電界放出型電子エミッタにおいては、エミッタ表面の酸化やスパッタリングによるエミッタ先端径の増加やエミッタ先端の熔融破壊等が生じやすいという問題があった。また、エミッタの先端径に関しても必ずしも満足のいくものではなく、電界放出効率をより一層高めるために、微小径で均一な先端部を有する電界放出型電子エミッタが求められている。

【0007】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、酸化やスパッタリングによるエミッタ先端径の増加やエミッタ先端の熔融破壊を防止した電界放出型電子エミッタを提供することを目的としており、さらには電子放出効率の向上を図った電界放出型電子エミッタを提供することを目的としている。

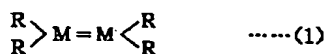
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明における第1の電界放出型電子エミッタは、基板上に設けられた導体および半導体のいずれかよりなる錐状突起と、前記錐状突起の表面を覆うように設けられ、前記錐状突起表面と化学的に結合した有機ケイ素化合物および有機ゲルマニウム化合物から選ばれた有機金属化合物膜とを具備することを特徴としている。

【0009】また、第2の電界放出型電子エミッタは、基板上に設けられた導体および半導体のいずれかよりなる錐状突起と、前記錐状突起の少なくとも先端部表面と化学的に結合した有機ケイ素高分子化合物、有機ゲルマニウム高分子化合物およびフラーレン化合物から選ばれた導電性化合物とを具備することを特徴としている。本発明の電界放出型電子エミッタにおいて、基板上的錐状突起は例えばCr、Mo、TiC等の導体またはSi等の半導体より形成されてなる。また、このような錐状突起表面と化学的に結合させた有機金属化合物、もしくは有機金属高分子化合物(有機ケイ素高分子化合物または有機ゲルマニウム高分子化合物)は、SiまたはGeの不飽和結合あるいは環状構造を有する有機金属化合物を原料とするものであり、このような原料としては、下記の一般式(1)や(2)で表されるものが例示される。

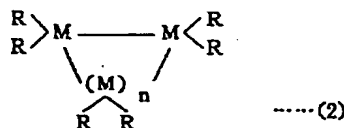
【0010】

【化1】



(式中、MはSiまたはGeを、Rは炭素数が1～60の置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、Rは互いに同一であっても異なってもよい)

【化2】



(式中、MおよびRは前記と同義であり、nは1～10の整数を示す)

また、本発明で用いられるフラーレン化合物は、炭素数が60あるいは70の球状構造の炭素化合物である。

【0011】第1の発明による電界放出型電子エミッタは、上述したような不飽和結合あるいは環状構造を有する有機金属化合物を真空下で加熱気化し、錐状突起の表面上で開裂させ、気相反応により錐状突起表面と化学的に結合させることにより、錐状突起表面を覆うように形成した有機金属化合物膜を有するものである。

【0012】上述したような有機金属化合物膜は、錐状突起表面と化学的に結合した形態を有しているため、電子放出時における錐状突起表面の酸化やスパッタリング等を防止する機能を有している。また、この有機金属化合物膜自体は、エミッタからの電子放出を阻害しないのみならず、逆に電界放出効率の向上に寄与する。上記有機金属化合物膜は、有機金属化合物の単量体、多量体あるいはこれらの混合物のいずれの形態であってもよく、有機金属化合物膜の膜厚としては、単分子層以上であれば十分である。

【0013】また、第2の発明による電界放出型電子エミッタは、上述したような不飽和結合あるいは環状構造を有する有機金属化合物を真空下で加熱気化し、錐状突起の表面上で開裂させ、気相反応により錐状突起の少なくとも先端部表面と化学的に結合させると共に、直鎖状に成長させた導電性を有する有機金属高分子化合物、あるいはフラーレン化合物を真空下で加熱気化し、錐状突起の表面上で開裂させ、気相反応により錐状突起の少なくとも先端部表面と化学的に結合させた導電性を有するフラーレン化合物を有するものである。

【0014】上述した導電性を有する有機金属高分子化合物またはフラーレン化合物は、エミッタ先端としての機能を有するものであり、例えば直鎖状に成長させた有機金属高分子化合物においては、SiまたはGeが5～50個程度の範囲で結合したものが好ましい。また、このような有機金属高分子化合物やフラーレン化合物は、錐状突起の表面全面に化学的に結合させることによって、前述した第1の発明における有機金属化合物膜と同様に、錐状突起表面の酸化やスパッタリング等の防止機能を発揮するものである。

【0015】本発明の電界放出型電子エミッタは、例えば以下のようにして作製される。

【0016】まず、Si基板のような基板を用いて、例えば従来法と同様に、Si基板の異方性エッチング等により錐状突起を作製する。なお、この錐状突起の作製方法は、特に限定されるものではなく、種々の方法を採用することができる。次いで、錐状突起表面を高真空中での加熱処理等により清浄化する。すなわち、錐状突起表面の酸化膜やエッチング残渣等を除去する。

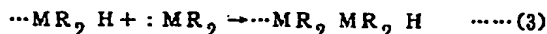
【0017】なお、第2の発明における有機金属高分子化合物を結合する際には、例えば錐状突起表面を水素終端する。この錐状突起表面の水素終端は、超純水による洗浄や水素プラズマ発生装置等を用いた水素ラジカルとの反応等により行うことができる。

【0018】次に、前述した不飽和結合または環状構造を有する有機金属化合物、もしくはフラーレン化合物を真空下で加熱気化し、錐状突起の表面上で開裂させ、気相反応により錐状突起表面と有機金属化合物もしくはフラーレン化合物とを化学的に結合させる。上記有機金属化合物もしくはフラーレン化合物の開裂、およびその後の錐状突起との気相反応は、用いる化合物の種類や分子構造等によっても異なるが、一般的には自発的に、50～300℃程度の基板加熱によって、あるいは波長200～900nm程度の光を照射することによって生じる。

【0019】第1の発明における有機金属化合物膜は、上記気相反応により有機金属化合物が錐状突起の表面全面と化学的に結合して形成されたものである。なお、この有機金属化合物膜を形成した後に、熱処理を施すことによりエミッタ先端を尖塔化し、さらに表面のSiO<sub>2</sub>等の酸化膜を例えばエッチングにより取り除けば、有機金属化合物膜を形成せずに同様の熱処理を施した場合よりも、エミッタ先端径をより小さくすることができる。このとき、得られたエミッタの錐状突起の表面に上述したような有機金属化合物やフラーレン化合物を再度化学的に結合させれば、電子放出時における錐状突起表面の酸化やスパッタリングを防止できることはいうまでもない。

【0020】また、第2の発明における導電性を有する

有機金属高分子化合物は、上述したような水素終端された錐状突起の少なくとも先端部表面に結合した有機金属化合物が、下記の反応式(3)に従って直鎖状に成長したものであり、またフラーレン化合物は、上記気相反応に



(式中、MおよびRは前記と同義であり、 $\cdots\text{M}$ は基板から上記反応により成長したM原子、 $: \text{M}$ は光あるいは熱等によりラジカル化したM原子を示す)

また、第1の発明による有機金属化合物膜を形成した後、さらに第2の発明による直鎖状の有機金属高分子化合物を成長させることも可能である。この際には、第1の発明による有機金属化合物膜の有機基で終端された部位に、直鎖状の有機金属高分子化合物が成長する。

【0022】

【作用】電界放出型電子エミッタの電子放出効率は、エミッタ先端での電界強度によって決定される。エミッタの先端とアノードまでの距離が一定ならば、電界強度は先端の径とエミッタ表面の境界条件により決定される。電子エミッタの先端径 $r$ と電界強度 $F$ との関係は一般に、

$$F = 2V / \{ r \times \ln(2d/r) \}$$

(式中、 $V$ はアノード電圧、 $d$ はエミッタとアノードとの間の距離である)で表される。

【0023】本発明の電界放出型電子エミッタのように、エミッタ(錐状突起)表面が基材となる導体または半導体と化学的に結合した有機金属化合物、有機金属高分子化合物およびフラーレン化合物から選ばれた導電性化合物で覆われていると、エミッタの酸化を防ぐことができると共に、エミッタ表面のスパッタリングに対する耐性を高めることができる。従って、エミッタの先端径の増加を防止することができ、かつ酸化膜やエッチング溶液組成物のような電界放出を妨げるものが存在しないエミッタ表面を安定して得ることができるため、電界放出効率を高めることが可能となる。

【0024】また、上述したような酸化膜やエッチング溶液組成物等がエミッタ表面に存在していると、電界放出効率が低くなり、エミッタ先端の実効的な温度が上昇し、熔融破壊が起こりやすくなる。これに対して、本発明のようにエミッタ表面が錐状突起と化学的に結合した有機金属化合物、有機金属高分子化合物およびフラーレン化合物から選ばれた導電性化合物で覆われていると、上述したように電界放出効率を高めることができるため、熔融破壊を防止することが可能となる。さらに、熔融破壊する際に、はじめに壊れていくと考えられるエミッタ表面のダングリングボンドが有機金属化合物やフラーレン化合物で覆われているため、熔融破壊に対する耐性を向上させることができる。

【0025】また、第2の発明の電界放出型電子エミッタのように、エミッタの先端部に導電性を有する有機金

属高分子化合物あるいはフラーレン化合物を結合させると、これら有機金属高分子化合物やフラーレン化合物がエミッタ先端の役割を果し、従ってエミッタの実効的な先端径を分子レベルまで小さくすることができる。これによって、電子放出効率を格段に向上させることが可能となる。

【0021】

【化3】

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

【0027】実施例1

図1は、この実施例で作製した電界放出型電子エミッタの構成を模式的に示す図である。同図において、1はSi(100)基板であり、このSi(100)基板1上には多角錐形状のSi突起2が設けられている。このSi突起2は、いわゆるグレイ式電界放出型電子エミッタであり、このSi突起2上にはその表面を覆うように、有機ケイ素化合物および有機ゲルマニウム化合物から選ばれた有機金属化合物膜3が設けられている。また、Si突起2の周囲には、絶縁層として $\text{SiO}_2$ 層4が設けられており、その上にはゲート電極となる金属膜例えばCr膜5が形成されている。上記電界放出型電子エミッタは、以下のようにして製造したものである。図2を参照して、上記電界放出型電子エミッタの製造工程について述べる。

【0028】まず、図2(a)に示すように、Si(100)基板1上にSiの異方性エッチングのマスクとなる $\text{SiO}_2$ 膜6を所定の大きさにパターニングした。次いで、 $\text{KOH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ およびイソプロピルアルコールの混合液からなるエッチング液を用いて、Si(100)基板1を異方性エッチングして、四角錐状のSi突起(電子エミッタ)2を形成した(図2-b)。次に、 $\text{SiO}_2$ 膜6上を含めてSi(100)基板1上に、蒸着法により $\text{SiO}_2$ 層4を形成した(図2-c)。この $\text{SiO}_2$ 層4の厚さは、Si突起2の高さとほぼ同等とした。

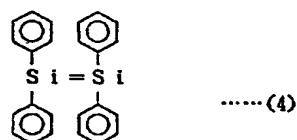
【0029】次に、 $\text{SiO}_2$ 層4上にゲート電極となる金属膜、例えばCr膜5を形成した(図2-d)。次いで、希フッ酸と乳酸との混合液からなるエッチング液で、Si突起2の軽いエッチングを行うと共に、Si突起2上の $\text{SiO}_2$ 膜6、 $\text{SiO}_2$ 層4およびCr膜5を除去した(図2-e)。次いで、 $1 \times 10^{-8}$ Torr以下の高真空中にて550℃以上に加熱して熱処理し、Si突起2を含むSi(100)基板1表面を清浄化した。その後、図2(f)に示すよう

に、 $1 \times 10^{-7}$ Torr以下の高真空中にて、蒸発容器7に収容した下記の化学式(4)で表されるSiの二重結合を有する有機ケイ素化合物8をヒータ9で120～180℃に加熱し、上記有機ケイ素化合物を気化させて、Si突起2を含むSi(100)基板1表面で気相反応させた。このようにして、Si突起2表面に化学的に結合した有機ケイ素化合物からなる有機金属化合物膜3を形成し、目的とする電界放出型電子エミッタを得た。

【0030】なお、上記気相反応において、Si(100)基板1は200～300℃に加熱保持しており、また有機ケイ素化合物原料または上記気相反応面に波長254～600nmの光を照射した。

【0031】

【化4】



このようにして得た電界放出型電子エミッタの表面をXPS (ESCA-300; シエスタ社製)で分析・評価したところ、化学式(4)で表される有機ケイ素化合物が熱等によって開裂し、Si突起の表面と化学的に結合した有機ケイ素化合物の単分子膜が形成されていることを確認した。なお図3に、このときの有機ケイ素化合物の単分子膜の結合状態を模式的に示す。

【0032】続いて、図4に示すように、この実施例の電界放出型電子エミッタを $1 \times 10^{-8}$ Torrの真空中に配置し、そのゲート電極5から100 $\mu$ mの位置にアノード電極10を設置して寿命特性の評価を行った。その結果、40Vのゲート電圧を6000時間印加した後も初期値とほぼ同程度の十分なアノード(コレクタ)電流が観測された。一方比較のため、Si突起表面で有機ケイ素化合物の気相反応を行わず、有機金属化合物膜が形成されていない以外は、全く同様の電界放出型電子エミッタについて同様の特性評価を行ったところ、40Vのゲート電圧を6000時間印加した後のアノード電流は初期値のほぼ1/2まで減少した。

【0033】さらに、上記と同様にして作製した、有機ケイ素化合物の単分子膜を有する電界放出型電子エミッタを高真空中に配置し、酸素を導入しながら950～1050℃にSi(100)基板を加熱してSi突起表面を酸化(フォーミング)した。この酸化処理は、Si酸化時のエミッタ先端のストレスによる速度差を用いて、エミッタ先端径を小さくするための処理である。

【0034】上記酸化処理後にエミッタの先端径をTEMにより測定したところ、酸化処理前のエミッタの先端径が50nmであったのに対して、酸化処理後には5nmまでエミッタ先端径が小さくなっていることを確認した。このように、エミッタ先端径を小さくすることにより、電

界放出効率の向上を図ることができる。

【0035】実施例2～4

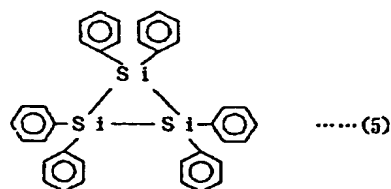
図5(a)に示すように、Si(100)基板1上にSiの異方性エッチングのマスクとなるSiO<sub>2</sub>膜6を所定の大きさにパターニングした。次いで、KOH、H<sub>2</sub>Oおよびイソプロピルアルコールの混合液からなるエッチング液を用いて、Si(100)基板1を異方性エッチングして、四角錐状のSi突起(電子エミッタ)2を形成した(図5-b)。次に、SiO<sub>2</sub>膜8上を含めてSi(100)基板1上に、蒸着法によりSiO<sub>2</sub>層4を形成した(図5-c)。このSiO<sub>2</sub>層4の厚さは、Si突起2の高さとほぼ同等とした。

【0036】次に、1000℃の酸素雰囲気中に25分間晒し、Si突起2先端のフォーミング(尖塔化)を行った後、SiO<sub>2</sub>層4上にゲート電極となる金属膜、例えばCr膜5を形成した(図5-d)。次いで、希フッ酸と乳酸との混合液からなるエッチング液で、Si突起2の軽いエッチングを行うと共に、Si突起2上のSiO<sub>2</sub>膜6、SiO<sub>2</sub>層4およびCr膜5を除去した(図5-e)。

【0037】次いで、露出されたSi突起2表面を超純水でリンスし、その表面を水素終端した。さらに、 $1 \times 10^{-8}$ Torr以下の高真空中にて400℃で熱処理して、Si突起2表面を清浄化した。この後、図5(f)に示すように、 $1 \times 10^{-7}$ Torr以下の高真空中にて、蒸発容器7に収容した下記の化学式(5)で表されるSiの環状構造を有する有機ケイ素化合物8をヒータ9により120～180℃に加熱し、上記有機ケイ素化合物を気化させて、Si突起2表面で気相反応させた(実施例2)。

【0038】

【化5】



なお、上記気相反応において、Si(100)基板1は20～150℃に加熱保持しており、また有機ケイ素化合物原料または上記気相反応面に波長254～600nmの光を照射した。上記Siの環状構造を有する有機ケイ素化合物は、熱あるいは光等により開裂し、これによりラジカルが発生してSi突起2表面の水素終端している部位と化学結合し、さらにSi突起2表面と垂直方向に有機ケイ素高分子化合物が前記の反応式(3)に基づいて成長する。この実施例2においては、図6に示すように、Si突起2の表面から垂直方向に有機ケイ素高分子化合物が50nm程度の長さに成長していることがXPSで確認された。

【0039】また、実施例2と同様にして、四角錐状のSi突起2の形成、SiO<sub>2</sub>層4の形成、Si突起2先端のフォーミング、ゲート電極となるCr膜5の形成、およびSi

突起2の軽いエッチングとSi突起2上のSiO<sub>2</sub>膜6、SiO<sub>2</sub>層4およびCr膜5の除去の各工程を行い、図5

(d)に示したように、Si突起2が露出されていると共に、このSi突起2の側方にゲート電極となるCr膜5を形成した構造物を得た。

【0040】次に、 $1 \times 10^{-8}$ Torr以下の高真空中にて1200℃で熱処理して、Si突起2表面を清浄化した後、 $1 \times 10^{-8}$ Torr以下の高真空中にて炭素数が60のフラーレン化合物を650～700℃に加熱し、上記フラーレン化合物を気化させて、Si突起2表面で気相反応させた(実施例3)。

【0041】なお、上記気相反応において、Si(100)基板1は20～200℃に加熱保持した。上記フラーレン化合物は熱により開裂し、Si突起2表面と化学結合する。この実施例3においては、熱により開裂した上記フラーレン化合物がSi突起2表面に化学結合していることがXPSで確認された。このようにして、Si突起2表面に化学結合したフラーレン化合物がエミッタ先端として機能する電界放出型電子エミッタを得た。

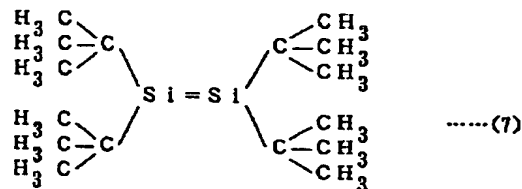
【0042】さらに、実施例2と同様にして、四角錐状のSi突起2の形成、SiO<sub>2</sub>層4の形成、Si突起2先端のフォーミング、ゲート電極となるCr膜5の形成、およびSi突起2の軽いエッチングとSi突起2上のSiO<sub>2</sub>膜6、SiO<sub>2</sub>層4およびCr膜5の除去の各工程を行い、図5

(d)に示したように、Si突起2が露出されていると共に、このSi突起2の側方にゲート電極となるCr膜5を形成した構造物を得た。

【0043】次に、 $1 \times 10^{-8}$ Torr以下の高真空中にて1100℃以上で熱処理して、Si突起2表面を清浄化した後、まず $1 \times 10^{-8}$ Torr以下の高真空中にて下記の化学式(6)で表されるSiの二重結合構造を有する有機ケイ素化合物を120～180℃に加熱し、上記有機ケイ素化合物を気化させて、Si突起2表面で気相反応させた。

【0044】

〔化6〕



なお、上記気相反応において、Si(100)基板1は20～150℃に加熱保持しており、また上記気相反応面に波長254～600nmの光を照射した。上記有機ケイ素化合物は熱あるいは光等により開裂し、Si突起2表面と化学結合して有機金属化合物膜が形成される。この実施例において、Si突起2表面と化学結合した有機ケイ素化合物の単分子膜が形成されていることがXPSで確認された。

【0045】さらに、上記Siの二重結合構造を有する有機ケイ素化合物の気相反応に続いて、前述した化学式(5)で示したSiの環状構造を有する有機ケイ素化合物を120～180℃に加熱して気化させ、さらに気相反応させた(実施例4)。

【0046】なお、この気相反応において、Si(100)基板1は20～150℃に加熱保持しており、また上記気相反応面に波長254～600nmの光を照射した。上記Siの環状構造を有する有機ケイ素化合物は、熱あるいは光等により開裂してラジカルが発生し、Si突起2表面の有機金属化合物膜のターシャリーブチル基で終端されている部位と化学結合し、さらにSi突起2表面と垂直方向に有機ケイ素高分子化合物が成長する。この実施例4においては、図7に示すように、Si突起2表面から垂直方向に有機ケイ素高分子化合物が50nm程度の長さに成長していることがXPSで確認された。

【0047】続いて、前述した実施例2～4の各電界放出型電子エミッタを用い、以下のようにして電子放出特性をそれぞれ測定、評価した。図4に示したように、各電界放出型電子エミッタを $1 \times 10^{-8}$ Torrの真空中に配置し、そのゲート電極10から100μmの位置にアノード電極10を設置した。そして、ゲート電圧を印加したときのアノード(コレクタ)電流を測定した。その結果をゲート電圧とアノード電流との関係として表1に示す。

【0048】なお、表中には比較例として、有機ケイ素化合物やフラーレン化合物の気相反応を行わず、Si突起表面に有機ケイ素高分子化合物またはフラーレン化合物が化学的に結合していない以外は、実施例2と全く同様の電界放出型電子エミッタについて同様の測定、評価を行った結果を併記する。

【0049】

〔表1〕

| ゲート電圧とアノード電流との関係 |        |         |         |         |         |         |
|------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ゲート電圧            | 2V     | 5V      | 10V     | 20V     | 30V     | 40V     |
| 比較例              | 0.04nA | 0.21nA  | 0.61nA  | 1.23nA  | 3.60nA  | 7.07nA  |
| 実施例3             | 2.25nA | 11.03nA | 32.01nA | 60.31nA | 178.1nA | 343.1nA |
| 実施例4             | 0.52nA | 2.67nA  | 6.32nA  | 13.00nA | 38.50nA | 73.00nA |
| 実施例5             | 0.93nA | 4.55nA  | 13.38nA | 25.08nA | 74.30nA | 137.7nA |

表1から明らかなように、有機ケイ素化合物やフラー

レン化合物の気相反応を行っていない比較例の電界放出型

電子エミッタに比べて、有機ケイ素高分子化合物またはフラーレン化合物がSi突起表面に化学的に結合している実施例3の電界放出型電子エミッタでは約50倍、実施例4の電界放出型電子エミッタでは約10倍、また実施例5の電界放出型電子エミッタでは約20倍のアノード電流が流れている。従って、Si突起表面に成長させた有機ケイ素高分子化合物やフラーレン化合物はエミッタ先端として機能し、エミッタの先端径を小さくする効果を有していることが分かる。すなわちこの測定結果から、各実施例においては電界放出型電子エミッタの性能を大幅に向上させ得ることが明らかである。

【0050】また、各実施例による電界放出型電子エミッタでは、ゲート電圧が2~5V程度の低電圧領域でも、表1に示したようにアノード電流の増加が確認でき、低電圧駆動の実現にも大きく寄与する。

【0051】なお、上記各実施例においては、有機金属化合物として有機ケイ素化合物を用いた例について説明したが、同様な構造を有する有機ゲルマニウム化合物によっても同様な効果を得ることができる。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電界放出型電子エミッタによれば、酸化やスパッタリングによるエミッタ先端径の増加やエミッタ先端の溶融破壊を防止することができ、さらに電子放出効率の格段の向上を図

ることが可能となる。従って、電界放出型電子エミッタの寿命特性や電界放出特性等の向上に大きく寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例による電界放出型電子エミッタの概略構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の一実施例による電界放出型電子エミッタの製造工程を示す断面図である。

【図3】 本発明の一実施例による電界放出型電子エミッタにおいてSi突起表面における有機ケイ素化合物の単分子膜の結合状態を模式的に示す図である。

【図4】 本発明の実施例による電界放出型電子エミッタを用いた特性評価を説明するための断面図である。

【図5】 本発明の他の実施例による電界放出型電子エミッタの製造工程を示す断面図である。

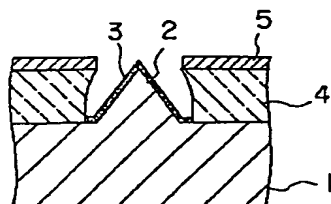
【図6】 本発明の一実施例による電界放出型電子エミッタにおいてSi突起表面における有機ケイ素高分子化合物の結合状態を模式的に示す図である。

【図7】 本発明の他の実施例による電界放出型電子エミッタにおいてSi突起表面における有機ケイ素高分子化合物の結合状態を模式的に示す図である。

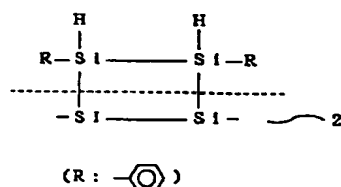
【符号の説明】

- 1 …… Si(100)基板
- 2 …… Si突起
- 3 …… 有機金属化合物膜

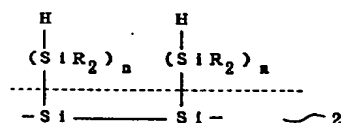
【図1】



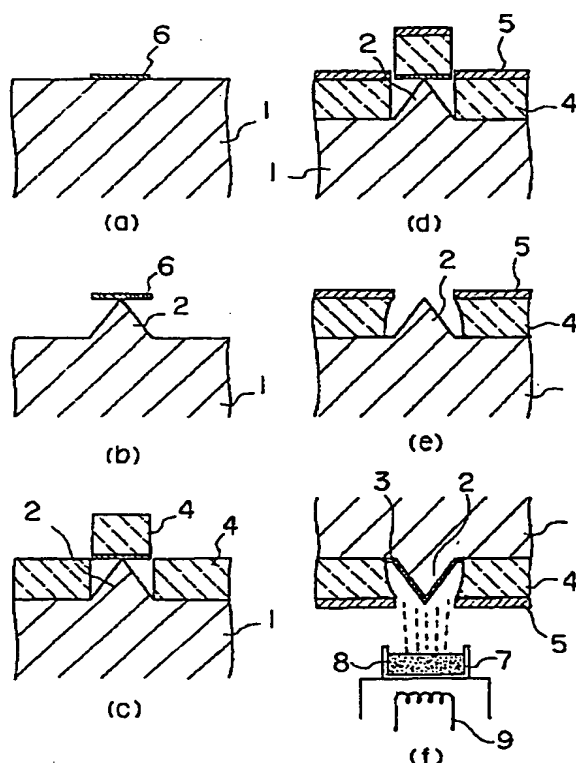
【図3】



【図6】

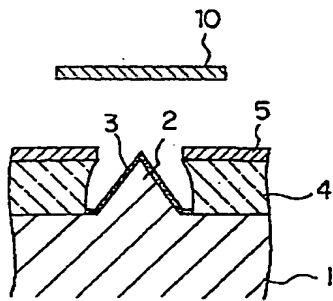


【図2】

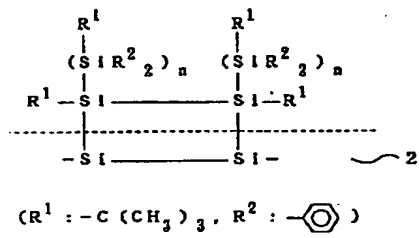




【図4】



【図7】



【図 5】

